



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 37 517 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 45/35**  
C 07 C 47/22  
C 07 C 57/055  
C 07 C 5/333  
C 07 C 11/06

②① Aktenzeichen: 198 37 517.4  
②② Anmeldetag: 19. 8. 1998  
④③ Offenlegungstag: 24. 2. 2000

**DE 198 37 517 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE;  
Jachow, Harald, Dr., 64625 Bensheim, DE; Haupt,  
Susanne, Dr., 63069 Offenbach, DE; Arnold, Heiko,  
Dr., 68159 Mannheim, DE; Unverricht, Signe, Dr.,  
68169 Mannheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure aus Propan

⑤⑦ Ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure aus Propan, bei dem man Propan in einer ersten Reaktionsstufe einer partiellen homogenen und/oder heterogen katalysierten Oxidehydrierung mit molekularem Sauerstoff zu Propan unterwirft und anschließend das in der ersten Reaktionsstufe gebildete Produktgasgemisch zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure durch gasphasenkatalytische Propenoxidation verwendet.

**DE 198 37 517 A 1**

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure aus Propan, bei dem man das Propan in einer ersten Reaktionszone einer partiellen homogenen und/oder heterogen katalysierten Oxidehydrierung mit molekularem Sauerstoff zu Propen unterwirft und anschließend das in der ersten Reaktionszone gebildete, Propan enthaltende, Produktgasgemisch ohne Abtrennung eines Produktgasgemischbestandteils in wenigstens eine weitere Reaktionszone führt und in dieser wenigstens einen weiteren Reaktionszone das im Produktgasgemisch der ersten Reaktionszone enthaltene Propan in Begleitung aller Produktgasgemischbestandteile der ersten Reaktionszone einer gasphasenkatalytischen Oxidation zu Acrolein und/oder Acrylsäure unterwirft, aus dem Produktgasgemisch der gasphasenkatalytischen Oxidation darin enthaltenes Acrolein und/oder Acrylsäure sowie Wasser abtrennt und das im dabei verbleibenden Restgasstrom enthaltene nicht umgesetzte Propan als Bestandteil des Restgasstromes in die erste Reaktionszone zurückführt.

Acrolein und Acrylsäure sind bedeutende Zwischenprodukte, die beispielsweise im Rahmen der Herstellung von Wirkstoffen und Polymerisaten Verwendung finden.

Das gegenwärtig großtechnisch zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure überwiegend angewandte Verfahren bildet die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen (z. B. EP-A 575 897), wobei das Propan überwiegend als Nebenprodukt der Ethylenherstellung durch Steamcracken von Naphtha erzeugt wird.

Da die sonstigen Anwendungsgebiete des Propens, z. B. die Herstellung von Polypropylen, sich immer weiter ausdehnen, wäre es vorteilhaft, über ein großtechnisch anwendbares, wettbewerbsfähiges Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure zu verfügen, dessen Rohstoffbasis nicht Propan, sondern z. B. das als Erdgasbestandteil reichlich natürlich vorkommende Propan ist.

Aus der US-A 3 798 283 ist bekannt, daß Propan im Beisein von molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur homogen zu Propen oxidehydriert werden kann. Als Sauerstoffquelle kommen dabei sowohl reiner Sauerstoff als auch Gemische aus Sauerstoff und Inertgas in Betracht.

Aus der DE-A 20 58 054 und der DE-A 195 30 454 ist bekannt, daß die Oxidehydrierung von Propan zu Propen auch heterogen katalysiert durchgeführt werden kann.

Die US-A 3 161 670, die EP-A 117 446 und die DE-A 33 13 573 betreffen Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure, bei denen zunächst Propan durch heterogen katalysierte Dehydrierung unter Sauerstoffausschluß zu Propen dehydriert wird.

Danach wird das Propan enthaltende Produktgemisch einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation unterworfen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß der für die nicht oxidative Dehydrierung des Propans benötigte Katalysator durch Kohlenstoffablagerungen relativ rasch deaktiviert und daher häufig regeneriert werden muß. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahrensweise ist die mit der nicht oxidativen Propandehydrierung einhergehende Wasserstoffbildung.

Die DE-A 33 13 573 erwähnt zwar die prinzipielle Möglichkeit einer Kopplung von oxidativer Dehydrierung von Propan zu Propen mit nachfolgender heterogen katalysierter Propenoxidation. Sie enthält jedoch keine weitergehenden Angaben zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

Die EP-A 293 224, das US-A 5 198 578 und das US-A 5 183 936 lehren, daß ein erhöhter  $N_2$ -Anteil im Verdünnungsgas der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure von Nachteil ist. Die EP-A 293 224 regt ferner an, die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen und die katalytische Gasphasenoxidation von Propen zum Zweck der Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure miteinander zu kombinieren.

In Catalysis Today 13, 1992, S. 673 bis 678 kombinieren Moro-oka et al in Laborversuchen eine homogene oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Oxidation des Dehydrierproduktgemisches zu Acrolein und/oder Acrylsäure. Die entsprechende Verfahrenskombination empfehlen Moro-oka et al in Applied Catalysis, 70(2), 1991, S. 175 bis 187. Der Empfehlung der EP-A 293 224, der US-A 5 198 578 und der US-A 5 183 936 entsprechend verwenden Moro-oka et al in allen Fällen als Sauerstoffquelle für die Oxidehydrierstufe entweder reinen molekularen Sauerstoff oder an Stickstoff entreicherte Luft. Für den letzteren Fall sieht Moro-oka im weiteren Verlauf seines Verfahrens keinerlei Abtrennung von in das Verfahren eingebrachtem Stickstoff vor.

In der CN-A 1105352 wird ebenfalls eine homogene oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Oxidation des Dehydrierproduktgemisches zu Acrolein und/oder Acrylsäure offenbart. Da es sich in der CN-A 1105352 um eine großtechnisch durchzuführende Verfahrensweise handelt, wird in der CN-A 1105352 der Empfehlung der EP-A 293 224, der US-A 5 198 578 und der US-A 5 183 936 folgend, als Sauerstoffquelle ausschließlich reiner molekularer Sauerstoff verwendet.

Die WO 97/36849 betrifft die Kombination einer katalytischen oxidativen Dehydrierung von Propan zu Propen mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Oxidation des Dehydrierproduktgemisches zu Acrolein und/oder Acrylsäure in großtechnischer Ausführungsform. Zwar schließt die WO 97/36849 eine Verwendung von Stickstoff enthaltendem Sauerstoff (z. B. Luft) als Quelle des in der Oxidehydrierung benötigten molekularen Sauerstoff nicht aus, doch rät sie von einer solchen ab. Darüber hinaus sieht die WO 97/36849 für den Fall einer kontinuierlichen Verfahrensweise mit Kreisgasführung zur Unterdrückung einer unerwünschten Aufpegelung nachteiliger Reaktionsgasgemischbestandteile lediglich einen Auslaß (purge) an Kreisgas und keine Komponentenabtrennung vom Kreisgas vor.

Aus Wirtschaftlichkeitsgründen kommt für großtechnische Gasphasenoxidationen als Ausgangsmaterial für die molekulare Sauerstoffquelle im wesentlichen nur Luft in Betracht.

Vor diesem Hintergrund sind die vorgenannten Verfahrensweisen, insbesondere ihre kontinuierliche Ausführung, insofern von Nachteil, als infolge der Ähnlichkeit von  $O_2$  und  $N_2$  ausgehend von Luft die alleinige Maßnahme einer Vorab-Stickstoff-/Sauerstofftrennung zur Herstellung von reinem Sauerstoff bzw. einer an Stickstoff entreicherten Luft, gegebenenfalls in Kombination mit einem Kreisgasauslaß, zur Beschränkung des Stickstoffgehalts bei der Gasphasenoxidation des im Dehydrierproduktgemisch enthaltenen Propens sehr energieaufwendig ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure aus Propan, bei dem man das Propan in einer ersten Reaktionszone einer partiellen homogenen und/oder heterogen kataly-

sierten Oxidehydrierung mit molekularem Sauerstoff zu Propen unterwirft und anschließend das in der ersten Reaktionszone gebildete, Propen enthaltende, Produktgasgemisch ohne Abtrennung eines Produktgasgemischbestandteils in wenigstens eine weitere Reaktionszone führt und in dieser wenigstens einen weiteren Reaktionszone das im Produktgasgemisch der ersten Reaktionszone enthaltene Propen in Begleitung aller Produktgasgemischbestandteile der ersten Reaktionszone einer gasphasenkatalytischen Oxidation zu Acrolein und/oder Acrylsäure unterwirft, aus dem Produktgasgemisch der gasphasenkatalytischen Oxidation darin enthaltenes Acrolein und/oder Acrylsäure sowie Wasser abtrennt und das im dabei verbleibenden Restgasstrom enthaltene nicht umgesetzte Propan als Bestandteil des Restgasstromes in die erste Reaktionszone zurückführt, zur Verfügung zu stellen, bei dem die Beschränkung des Stickstoffgehalts in der Propanoxidationsstufe in einer weniger energieaufwendigen Weise als im Stand der Technik erfolgt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure aus Propan, bei dem man das Propan in einer ersten Reaktionszone einer partiellen homogenen und/oder heterogen katalysierten Oxidehydrierung mit molekularem Sauerstoff zu Propen unterwirft und anschließend das in der ersten Reaktionszone gebildete, Propen enthaltende, Produktgasgemisch ohne Abtrennung eines Produktgasgemischbestandteils in wenigstens eine weitere Reaktionszone führt und in dieser wenigstens einen weiteren Reaktionszone das im Produktgasgemisch der ersten Reaktionszone enthaltene Propen in Begleitung aller Produktgasgemischbestandteile der ersten Reaktionszone einer gasphasenkatalytischen Oxidation zu Acrolein und/oder Acrylsäure unterwirft, aus dem Produktgasgemisch der gasphasenkatalytischen Oxidation darin enthaltenes Acrolein und/oder Acrylsäure sowie Wasser abtrennt und das im dabei verbleibenden Restgasstrom enthaltene nicht umgesetzte Propan als Bestandteil des Restgasstromes in die erste Reaktionszone zurückführt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem der ersten Reaktionszone zugeführten Reaktionsgasausgangsgemisch den in der ersten Reaktionszone benötigten, von Kreissauerstoff verschiedenen, molekularen Sauerstoff als Stickstoff enthaltende modifizierte Luft zusetzt, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt der modifizierten Luft kleiner, und der Sauerstoffgehalt der modifizierten Luft größer als die entsprechenden Gehalte von Luft sind, und daß man vor der Rückführung des Restgasstromes in die erste Reaktionszone wenigstens einen Teil des im Restgasstrom enthaltenen molekularen Stickstoff vom Restgasstrom abtrennt.

Die prinzipielle Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise gegenüber den nächstliegenden Verfahren des Standes der Technik liegt als Ergebnis eingehender Forschung darin begründet, daß insbesondere die im Rahmen der oxidativen Dehydrierung des Propans unter Verwendung einer Stickstoff enthaltenden Sauerstoffquelle erfolgende chemische Bindung des molekularen Sauerstoff implizit einen Teil der zur Trennung von Luftstickstoff und Luftsauerstoff zu investierenden Trennarbeit leistet. Entsprechendes gilt für die nachfolgenden Oxidationsstufen. Die Verschiedenheit zwischen den dabei entstehenden, Sauerstoff enthaltenden, polaren Verbindungen (z. B. Acrylsäure, Acrolein,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) und  $N_2$  ist wesentlich ausgeprägter als die Verschiedenheit zwischen  $N_2$  und  $O_2$ , weshalb ihre Trennung von Stickstoff, im Unterschied zu einer Stickstoff-/Sauerstofftrennung, mit sehr viel geringerem Aufwand möglich ist. Das gleiche gilt für eine  $N_2$ -Abtrennung von den übrigen möglichen Komponenten des hauptsächlich aus  $N_2$  und Propan bestehenden Restgasstromes, da sowohl die Verschiedenheit von Propan und  $N_2$  als auch die Verschiedenheit des  $N_2$  von den übrigen möglichen Komponenten des Restgasstromes sehr viel größer als die Verschiedenheit von  $O_2$  und  $N_2$  ist. In der Regel ist eine vergleichsweise wenig aufwendige rektifikative  $N_2$ -Abtrennung möglich.

Gestaltet man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die erste Reaktionszone als eine homogene Oxidehydrierung, so läßt sich diese prinzipiell z. B. wie in den Schriften US-A 3 798 283, CN-A 1 105 352, Applied Catalysis, 70 (2), 1991, S. 175 bis 187, Catalysis Today 13, 1992, S. 673 bis 678 und der älteren Anmeldung DE-A 196 22 331 beschrieben durchführen, sieht man davon ab, daß erfindungsgemäß als Sauerstoffquelle (abgesehen von Sauerstoffkreisgas) Luft einzusetzen ist.

Die Temperatur der homogenen Oxidehydrierung wird man zweckmäßig im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600°C, besonders bevorzugt im Bereich von 400 bis 500°C liegend wählen. Der Arbeitsdruck kann 0,5 bis 100 bar oder 1 bis 50 bar betragen. Häufig wird er bei 1 bis 20 bar oder bei 1 bis 10 bar liegen.

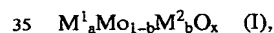
Die Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches unter Oxidehydrierbedingungen liegt üblicherweise bei 0,1 bzw. 0,5 bis 20 sec, vorzugsweise bei 0,1 bzw. 0,5 bis 5 sec. Die Realisierung der homogenen Oxidehydrierung kann z. B. in einem separaten Reaktor erfolgen. Als Reaktor kann dann z. B. ein Rohrofen oder ein Rohrbündelreaktor verwendet werden, wie z. B. ein Gegenstromrohrföfen mit Rauchgas als Wärmeträger, oder ein Rohrbündelreaktor mit Salzschnmelze als Wärmeträger.

Das Propan zu Sauerstoff Verhältnis im für eine homogene Oxidehydrierung einzusetzenden Reaktionsgasausgangsgemisch kann 0,5 : 1 bis 40 : 1 betragen. Erfindungsgemäß von Vorteil ist, wenn das Molverhältnis von Propan zu molekularem Sauerstoff im Reaktionsgasausgangsgemisch  $\leq 6 : 1$  bzw.  $\leq 5 : 1$  beträgt. In der Regel wird vorgenanntes Verhältnis  $\geq 1 : 1$  bzw.  $\geq 2 : 1$  betragen. Der Stickstoffanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch ist in der Regel Konsequenz der vorgenannten Forderung, da das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und Luft normalerweise im wesentlichen keine weiteren Gase umfaßt. Selbstverständlich kann das Reaktionsgasausgangsgemisch aber auch weitere, im wesentlichen inerte, Bestandteile wie  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ , Edelgase und/oder Propen umfassen. Propan als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches ist beispielsweise dann gegeben, wenn als Ausgangspropan die aus der Raffinerie kommende  $C_3$ -Fraktion oder die  $C_3$ -Fraktion aus den Leichtkohlenwasserstoffen des Ölfelds verwendet wird, die einen Anteil an Propan von bis zu 10 Gew.-% aufweisen können. Ferner kann es von der erfindungsgemäß erforderlichen Kreisgasrückführung herrühren. In die Oxidehydrierung rückgeführte Komponenten werden in dieser Schrift ganz allgemein als Kreisgas bezeichnet. Infolge Kreisgasrückführung kann z. B. der Stickstoffanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch bis zu 60 mol.-% oder bis zu 50 mol.-% betragen. Die erfindungsgemäße Kreisgasrückführung kann auch dazu führen, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch bei kontinuierlicher Verfahrensweise bis zu 5 mol.-% an Gasen wie  $CO$ ,  $CO_2$ , Ethen und  $H_2O$  aufweist. Günstig für eine homogene oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen ist es, wenn das Verhältnis der Oberfläche des Reaktionsraumes zum Volumen des Reaktionsraumes möglichst klein ist. Dies ist eine Konsequenz des radikalischen Mechanismus der homogenen oxidativen Propandehydrierung, wirken Reaktionsraumoberflächen in der Regel doch als Radikalfänger. Besonders günstige Oberflächenmaterialien sind Aluminiumoxide, Quarzglas, Borosilicate, Edelstahl und Aluminium.

Gestaltet man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die erste Reaktionsstufe als eine heterogen katalysierte Oxidehydrierung, so läßt sich diese prinzipiell z. B. wie in den Schriften US-A 4,788,371, CN-A 1073893, Catalysis Letter 23 (1994) 103–106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue, 14 (1993) 566, Z. Huang, Shiyong Huagong, 21 (1992) 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A 3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-A 4 341 664, J. of Catalysis 167, 560–569 (1997), J. of Catalysis 167, 550–559 (1997), Topics in Catalysis 3 (1996) 265–275, US-A 5 086 032, Catalysis Letters 10 (1991) 181–192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 14–18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100 (1993) 111–130, J. of Catalysis 148, 56–67 (1994), V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón (Editors), New Developments in Selective Oxidation II, 1994, Elsevier Science B. V., S. 305–313, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons (Editors), 1997, Elsevier Science B. V., S. 375 ff beschrieben durchführen, sieht man davon ab, daß erfindungsgemäß als Sauerstoffquelle (abgesehen von Sauerstoffkreisgas) Luft einzusetzen ist. Insbesondere können alle in den vorgenannten Schriften genannten Oxidehydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Das für die vorgenannten Schriften gesagte gilt auch für:

- a) Otsuka, K.; Uragami, Y.; Komatsu, T.; Hatano, M. in Natural Gas Conversion, Stud. Surf. Sci. Catal.; Holmen A.; Jens, K.-J.; Kolboe, S., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 1991; Vol. 61, p 15;
- b) Seshan, K.; Swaan, H. M.; Smits, R. H. H.; von Ommen, J. G.; Ross, J. R. H. in New Developments in Selective Oxidation; Stud. Surf. Sci. Catal.; Centi, G.; Trifirò, F., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam 1990; Vol. 55, p 505;
- c) Smits, R. H. H.; Seshan, K.; Ross, J. R. H. in New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis; Stud. Surf. Sci. Catal.; Ruiz, P.; Delmon, B., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 1992a; Vol. 72, p 221;
- d) Smits, R. H. H.; Seshan, K.; Ross, J. R. H. Proceedings, Symposium on Catalytic Selective Oxidation, Washington DC; American Chemical Society: Washington, DC, 1992b; 1121;
- e) Mazzocchi, C.; Aboumrar, C.; Daigne, C.; Tempesti, E.; Herrmann, J. M.; Thomas, G. Catal. Lett. 1991, 10, 181;
- f) Bellusi, G.; Conti, G.; Perathoner, S.; Trifirò, F. Proceedings, Symposium on Catalytic Selective Oxidation, Washington, DC; American Chemical Society: Washington, DC, 1992; p 1242;
- g) Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 2137–2143 und
- h) Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 211 th National Meeting, American Chemical Society New Orleans, LA, March 24–29, 1996.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Oxidehydrierkatalysatoren sind die Multimetalloxidmassen bzw. -katalysatoren A der DE-A 197 53 817, wobei die in der vorgenannten Schrift als bevorzugt genannten Multimetalloxidmassen bzw. -katalysatoren A ganz besonders günstig sind. D. h., als Aktivmassen kommen insbesondere Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I



mit

$M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu,}$

$M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La,}$

a = 0,5 bis 1,5,

b = 0 bis 0,5 sowie

x = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, in Betracht.

Prinzipiell können erfindungsgemäß geeignete Aktivmassen I in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 450 bis 1000°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z. B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z. B. Gemisch aus Inertgas, Sauerstoff und  $\text{NH}_3$ , CO und/oder  $\text{H}_2$ ) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Amminkomplexsalze, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden). Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcination unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Trockenverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Besonders geeignete Ausgangsverbindungen des Mo, V, W und Nb sind deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate, Wolframate und Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Dies gilt insbesondere für die entsprechenden Ammoniumverbindungen (Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, Ammoniumwolframat).

Die Multimetalloxidmassen I können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann.

Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanol zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Geeignete Hohlzylindergeometrien sind z. B. 7 mm × 7 mm × 4 mm oder 5 mm × 3 mm × 2 mm oder 5 mm × 2 mm × 2 mm (jeweils Länge × Außendurchmesser × Innendurchmesser). Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z. B. aus der DE-A 29 09 671 oder aus der EP-A 293859 bekannt ist. Zweckmäßigerweise kann zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet werden. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 50 bis 500 µm, bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt.

Die Reaktionstemperatur der heterogen katalysierten Oxidehydrierung des Propans wird man zweckmäßig im Bereich von 300 bis 600°C, häufig im Bereich von 350 bis 500°C liegend wählen. Als Arbeitsdruck werden 0,5 bis 10 bar bzw. 1 bis 10 bar oder 1 bis 5 bar empfohlen. Arbeitsdrücke oberhalb von 1 bar, z. B. bei 1,5 bis 10 bar, haben sich als vorteilhaft erwiesen. In der Regel erfolgt die heterogen katalysierte Oxidehydrierung des Propans an einem Katalysatorfestbett, Letzteres wird zweckmäßigerweise in den Rohren eines Rohrbündelreaktors aufgeschüttet, wie sie z. B. in der EP-A 700 893 und in der EP-A 700 714 sowie der in diesen Schriften zitierten Literatur beschrieben sind. Dies kann z. B. in einem separaten Reaktor erfolgen. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches in der Katalysatorschüttung liegt im Normalfall bei 0,5 bis 20 sec. Das Propan zu Sauerstoff Verhältnis im für die heterogen katalysierte Propanoxidehydrierung einzusetzenden Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfindungsgemäß 0,5 : 1 bis 40 : 1 betragen. Erfindungsgemäß von Vorteil ist, wenn das Molverhältnis von Propan zu molekularem Sauerstoff im Reaktionsgasausgangsgemisch  $\leq 6 : 1$  bzw.  $\leq 5 : 1$  beträgt. In der Regel wird vorgenanntes Verhältnis  $\geq 1 : 1$  bzw.  $2 : 1$  betragen. Der Stickstoffanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch ist in der Regel Konsequenz der vorgenannten Forderung, da das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und Luft normalerweise im wesentlichen keine weiteren Gase umfaßt. Selbstverständlich kann das Reaktionsgasausgangsgemisch aber auch weitere, im wesentlichen inerte, Bestandteile wie H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, Edelgase und/oder Propen umfassen. Propen als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches ist beispielsweise dann gegeben, wenn als Ausgangspropan die aus der Raffinerie kommende C<sub>3</sub>-Fraktion oder die C<sub>3</sub>-Fraktion aus den Leichtkohlwasserstoffen des Ölfelds verwendet wird, die einen Anteil an Propen von bis zu 10 Gew.-% aufweisen können. Ferner kann es Konsequenz der erfindungsgemäß erforderlichen Kreisgasrückführung sein. Infolge Kreisgasrückführung kann z. B. der Stickstoffanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch der heterogen katalysierten Propanoxidehydrierung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei kontinuierlicher Durchführung bis zu 60 mol.-% oder bis zu 50 mol.-% betragen. Die erfindungsgemäße Kreisgasrückführung kann auch dazu führen, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch bei kontinuierlicher Verfahrensweise bis zu 5 mol.-% Gase wie CO, CO<sub>2</sub>, Ethan, Methan, Ethen und/oder H<sub>2</sub>O aufweist.

Die erfindungsgemäß als Sauerstoffquelle zu verwendende modifizierte Luft kann z. B.  $\geq 0,05$  Vol.-% bis  $> 78$  Vol.-% oder  $\geq 0,1$  Vol.-% bis  $\geq 75$  Vol.-% an N<sub>2</sub> enthalten. D. h., der Stickstoffgehalt der erfindungsgemäß als Sauerstoffquelle zu verwendenden modifizierten Luft kann  $\geq 1$  Vol.-% bis  $\leq 70$  Vol.-% oder  $\geq 5$  Vol.-% bis  $\leq 60$  Vol.-% oder  $\geq 10$  Vol.-% bis  $\leq 50$  Vol.-% oder  $\geq 15$  Vol.-% bis  $\leq 40$  Vol.-% bzw.  $\geq 20$  Vol.-% bis  $\leq 30$  Vol.-% betragen.

Dementsprechend kann der Sauerstoffgehalt der erfindungsgemäß als Sauerstoffquelle zu verwendenden modifizierten Luft  $> 20,95$  Vol.-% bis  $99,95$  Vol.-% oder  $\geq 25$  Vol.-% bis  $\leq 99,9$  Vol.-% oder  $\geq 30$  Vol.-% bis  $\leq 99$  Vol.-% oder  $\geq 40$  Vol.-% bis  $\leq 95$  Vol.-% oder  $\geq 50$  Vol.-% bis  $\leq 90$  Vol.-% oder  $\geq 60$  Vol.-% bis  $\leq 85$  Vol.-% oder  $\geq 70$  Vol.-% bis  $\leq 80$  vol.-% betragen.

Neben Sauerstoff und Stickstoff kann die erfindungsgemäß zu verwendende modifizierte Luft noch die sonstigen in Luft üblicherweise in geringen Mengen enthaltenen Bestandteile wie Edelgase, Kohlendioxid, Wasserdampf etc. enthalten. Natürlich können die vorgenannten Bestandteile im Rahmen der Modifikation aber auch teilweise oder vollständig abgetrennt worden sein.

In einfachster Weise kann die erfindungsgemäß als Sauerstoffquelle zu verwendende modifizierte Luft z. B. durch fraktionierte Destillation von Luft, vorzugsweise unter Druck, erzeugt werden. Selbstverständlich können auch die Verfahren der EP-A 848 981 und der EP-A 848 639 angewendet werden.

Sowohl der O<sub>2</sub>-Umsatz der homogenen als auch der katalytischen oxidativen Propandehydrierung kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens (bei einfachem Durchgang)  $\geq 50$  mol.-% oder  $\geq 70$  mol.-% betragen. D. h., der vorgenannte O<sub>2</sub>-Umsatz kann  $\geq 75$  mol.-% oder  $\geq 80$  mol.-% oder  $\geq 85$  mol.-% oder  $\geq 90$  mol.-% oder  $\geq 95$  mol.-% oder  $\geq 97$  mol.-% oder  $\geq 99$  mol.-% betragen.

Häufig wird sowohl der O<sub>2</sub>-Umsatz der homogenen als auch der katalytischen oxidativen Propandehydrierung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens (bei einfachem Durchgang)  $\geq 70$  mol.-% betragen. Selbstredend können homo-

gene und katalytische Propanoxidehydrierung auch kombiniert angewendet werden. Erfindungsgemäß wird das Propen und nicht umgesetztes Propan enthaltende Propanoxidehydrierproduktgasgemisch (in der Regel enthält es als weitere Bestandteile  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ethan, Ethen, Methan, Acrolein, Acrylsäure, Ethylenoxid, Butan, Essigsäure, Formaldehyd, Ameisensäure, Propylenoxid und Buten) unmittelbar in wenigstens eine weitere Reaktionszone geleitet, um das

darin enthaltene Propen einer katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrolein und/oder Acrylsäure zu unterwerfen.

Die vorgenannte gasphasenkatalytische Propanoxidation kann z. B. so durchgeführt werden, wie es im Stand der Technik, z. B. in der WO 97/36849 oder der CN-A 1105352 beschrieben ist. Selbstverständlich kann diese gasphasenkatalytische Propanoxidation auch wie in der EP-A 117146, der US-A 5 198578 oder der US-A 5183936 beschrieben erfolgen. Sie kann aber auch in Analogie zur DE-A 33 13 578, CA-A 1217502, US-A 3 161 670 oder US-A 4532365 durchgeführt werden.

Dabei kann die gasphasenkatalytische oxidative Umsetzung des im Propanoxidehydrierproduktgasgemisch enthaltenen Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure z. B. in einer oder in zwei nachfolgenden Oxidationsstufen erfolgen. Das das Propen begleitende nicht umgesetzte Propan sowie neben  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gegebenenfalls noch enthaltenes Edelgas,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und andere niedere organische Verbindungen wie z. B. andere niedere Kohlenwasserstoffe fungieren dabei im wesentlichen als inertes Verdünnungsgas. Für den Fall, daß Acrylsäure das gewünschte Zielprodukt ist, werden sich in der Regel zwei gasphasenkatalytische Oxidationszonen an die Oxydehydrierung anschließen, wenngleich im Stand der Technik auch einstufige gasphasenkatalytische Oxidationen von Propen zu Acrylsäure bekannt sind. Ist Acrolein das gewünschte Zielprodukt, wird sich in der Regel nur eine gasphasenkatalytische Oxidationszone anschließen. Die vorgenannte katalytischen Gasphasenoxidationszonen können erfindungsgemäß z. B. in separaten Reaktoren realisiert werden.

D. h., die katalytische Gasphasenoxidation des im Propanoxidehydrierproduktgasgemisch enthaltenen Propens zu einer gegenüber Acrylsäure überwiegenden Menge an Acrolein kann erfindungsgemäß z. B. wie in der EP-A 731 082, der DE-A 44 31 957, der DE-A 29 09 597 oder der EP-A 575 897 beschrieben durchgeführt.

D. h., die Gasphasenoxidation erfolgt in zweckmäßiger Weise in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor.

In der Regel wird bei einem Propen : Sauerstoff : im wesentlichen indifferente Gase Volumen (NI)-Verhältnis von 1 : (1,0 bis 3,0) : (5 bis 25), vorzugsweise 1 : (1,7 bis 2,3) : (10 bis 15), gearbeitet.

Zum Erreichen der vorgenannten Verhältnisse ist es gegebenenfalls erforderlich, dem das Propen enthaltenden Propanoxidehydrierproduktgasgemisch vor seinem Einleiten in die Propanoxidationsstufe zusätzlich molekularen Sauerstoff zuzufügen. Dies kann in Form von Luft, in Form von an Stickstoff entreicherter Luft oder auch in Gestalt von reinem Sauerstoff erfolgen. Selbstverständlich können an dieser Stelle nach Belieben zusätzliche, im wesentlichen als indifferent bekannte, Verdünnungsgase zugesetzt werden. Die Reaktionstemperatur wird zweckmäßigerweise zu  $300^\circ\text{C}$  bis  $450^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zu  $320^\circ\text{C}$  bis  $390^\circ\text{C}$  gewählt. Der Reaktionsdruck beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 bar, vorzugsweise 1 bis 3 bar. Die Gesamtraumbelastung beträgt häufig 1500 bis 2500 NI/h.

Als Katalysatoren eignen sich für diese Oxidationsstufe z. B. diejenigen der DE-A 29 09 592, vor allem diejenigen aus dem Beispiel 1 dieser Schrift. Alternativ dazu können aber auch die Multimetalloxidkatalysatoren II bzw. II' der DE-A 197 53 817 eingesetzt werden. Dies trifft insbesondere auf die in diesen Schriften aufgeführten beispielhaften Ausführungsformen zu. Vor allem dann, wenn sie als Hohlzylindervollkatalysatoren wie in der EP-A 575 897 beschrieben gestaltet sind. Selbstverständlich kann in der Propanoxidationsstufe auch der Bi, Mo und Fe enthaltende Multimetalloxidkatalysator ACF-2 der Fa. Nippon Shokubai eingesetzt werden.

In der vorgenannten Propanoxidationsstufe wird kein reines Acrolein, sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten das Acrolein in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann. Das so abgetrennte Acrolein kann als Zwischenprodukt zur Synthese verschiedener Endprodukte eingesetzt werden. Selbstverständlich kann es auch zur gasphasenkatalytischen Oxidation zur Herstellung von Acrylsäure eingesetzt werden. Bei einer erfindungsgemäßen Weiterverwendung des Acroleins zur Herstellung von Acrylsäure in einer weiteren gasphasenkatalytischen Oxidationszone werden die das Acrolein enthaltenden Reaktionsgase der Propanoxidationszone ohne Abtrennung von Nebenkomponenten in diese weitere Oxidationszone überführt. Gegebenenfalls durchlaufen sie zuvor eine Zwischenkühlung.

Diese weitere Oxidationszone kann in zweckmäßiger Weise ebenfalls in einem separaten Vielkontaktrohr-Festbettreaktor realisiert werden, wie es z. B. in der DE-A 44 31 949, der DE-A 44 42 346, der DE-A 197 36 105 oder der EP-A 731 082 beschrieben ist.

In der Regel wird dabei bei einem Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : sonstige im wesentlichen indifferente Gase Volumen (NI)-Verhältnis von 1 : (1 bis 3) : (> 0 bis 20) : (3 bis 30), vorzugsweise von 1 : (1 bis 3) : (0,5 bis 10) : (7 bis 18) gearbeitet. Zum Erreichen der vorgenannten Verhältnisse ist es gegebenenfalls erforderlich, dem Acrolein enthaltenden Produktgasgemisch aus der Propanoxidationszone vor seinem Einleiten in die Acroleinoxidationszone zusätzlich molekularen Sauerstoff zuzufügen. Dies kann in Form von Luft, in Form von an Stickstoff entreicherter Luft oder auch in Gestalt von reinem Sauerstoff erfolgen. Selbstverständlich können an dieser Stelle nach Belieben zusätzliche, im wesentlichen als indifferent bekannte Verdünnungsgase zugesetzt werden. Die Reaktionstemperatur wird zweckmäßigerweise zu  $200^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zu  $220^\circ\text{C}$  bis  $290^\circ\text{C}$  gewählt. Der Reaktionsdruck beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 bar, vorzugsweise 1 bis 3 bar. Die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 2500 NI/h. Als Katalysatoren eignen sich für diese Oxidationsstufe z. B. diejenigen der allgemeinen Formel I bzw. I' aus der DE-A 44 42 346. Alternativ dazu können aber auch die Multimetalloxidkatalysatoren der DE-A 197 36 105, insbesondere die in dieser Schrift genannten Ausführungsbeispiele eingesetzt werden. Selbstverständlich kann auch der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetalloxidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Shokubai in der Acroleinoxidationsstufe eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß die verschiedenen vorstehend beschriebenen Reaktionszonen auch in einem einzigen Reaktor verwirklicht werden können, wie es z. B. in der DE-A 198 07 079 beschrieben ist. D. h., die für eine katalytische Oxidehydrierung und die nachfolgende Propen-/Acroleinoxidation erforderlichen Katalysatoren können z. B. innerhalb ein und dasselben Reaktionsrohres als zwei bzw. drei aufeinanderfolgende Katalysatorschüttungen (drei aufeinanderfolgende Reaktionszonen) realisiert werden. Soll die Oxidehydrierung homogen verwirklicht werden, kann in vorgenannter Anordnung die Oxidehydrierkatalysatorschüttung z. B. durch eine Leerstrecke im Reaktionsrohr als die

entsprechende Reaktionszone ersetzt werden. Dabei können die einzelnen Katalysatorschüttungen und die Leerstrecke bei ein und derselben Temperatur oder auch mit einem temperaturstrukturierten (Mehrzonen-)reaktor bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden.

Das die Acroleinoxidationszone verlassende Gasgemisch besteht selbstredend nicht aus reiner Acrylsäure, sondern aus einem letztere enthaltenden Gasgemisch, aus welchem Acrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann.

Die verschiedenen bekannten Varianten der Acrylsäureabtrennung sind z. B. in der DE-A 196 00 955 zusammenfassend dargestellt. In entsprechender Weise könnte auch das Acrolein aus dem die Propenoxidationszone verlassenden Reaktionsgasgemisch abgetrennt werden. Gemeinsames Merkmal der Trennverfahren ist, daß das gewünschte Produkt entweder durch Absorption mit einem Lösungsmittel (vgl. auch DE-A 43 08 087) oder durch Absorption mit Wasser und/oder durch partielle Kondensation aus dem Reaktionsgasgemisch der Acroleinoxidationsstufe abgetrennt wird (das dabei resultierende Absorbat bzw. Kondensat wird anschließend destillativ (gegebenenfalls unter Zusatz eines azeotropen Schlepptmittels) und/oder kristallisativ aufgearbeitet und so im wesentlichen reine Acrylsäure bzw. reines Acrolein gewonnen).

Die Trennlinie wird dabei im wesentlichen in allen Fällen so gezogen, daß ein im wesentlichen an Acrylsäure und/oder Acrolein sowie größtenteils an H<sub>2</sub>O freier (in der Regel beträgt der H<sub>2</sub>O-Volumenanteil des Restgasstromes  $\geq 10$  Vol.-%) Restgasstrom entsteht, dessen Hauptbestandteile N<sub>2</sub> und nicht umgesetztes Propan sind. Zusätzlich kann der Restgasstrom z. B. geringe Mengen an Gasen wie Kohlenoxide (CO, CO<sub>2</sub>), Edelgase, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und nicht umgesetztes Propen enthalten.

Die vor der Weiterverwendung des vorgenannten Restgasstromes als Kreisgas erfindungsgemäß erforderliche Abtrennung wenigstens eines Teils des darin enthaltenen Stickstoff kann z. B. in einfacher Weise destillativ erfolgen (dabei ist es selbstredend möglich, die Stickstoffabtrennung nur bei einer, z. B. 50 bis 70% betragenden, Teilmenge des Restgasstromes vorzunehmen).

Zweckmäßigerweise wendet man eine fraktionierte Destillation an; vorzugsweise eine fraktionierte Druckdestillation bei tiefen Temperaturen. Der anzuwendende Druck kann z. B. 10 bis 100 bar betragen. Als Rektifikationskolonnen können Füllkörperkolonnen, Bodenkolonnen oder Packungskolonnen eingesetzt werden. Als Bodenkolonnen eignen sich solche mit Dual-Flow-Böden, Glockenböden oder Ventülböden. Das Rücklaufverhältnis kann z. B. 1 bis 10 betragen. Andere Möglichkeiten der Stickstoffabtrennung sind z. B. Druckwechselabsorption, Druckwäsche und Druckextraktion.

Bezogen auf die im Restgasstrom enthaltene Gesamtmenge an Stickstoff kann die erfindungsgemäß abzutrennende Stickstoffmenge 5%, oder 10%, oder 20%, oder 30%, oder 40%, oder 50%, oder 60%, oder 70%, oder 80%, oder 90% oder 95 bis 100% betragen.

Selbstredend ist es auch möglich, den Stickstoff nicht für sich vom Restgasstrom abzutrennen, sondern gemeinsam mit anderen im Rahmen einer kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wenig erwünschten Bestandteilen des rückzuführenden Restgasstromes. Beispielsweise kann man die Trennlinie bei einer fraktionierten destillativen Abtrennung des Stickstoffs vom Restgasstrom so legen, daß z. B. am Kopf der Rektifikationskolonne im wesentlichen alle diejenigen Bestandteile abgetrennt werden, deren Siedepunkt tiefer als der Siedepunkt von Propen liegt. Diese Bestandteile werden in erster Linie die Kohlenoxide CO und CO<sub>2</sub> sowie nicht umgesetzter Sauerstoff und Ethylen sowie Methan sein. Selbstverständlich kann gemeinsam mit dem Stickstoff auch nur ein Teil der vorgenannten Bestandteile abgetrennt werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß zu dem Zeitpunkt zu dem das Produktgasgemisch die letzte Reaktionszone verläßt, wenigstens 70%, vorzugsweise wenigstens 80%, des den verschiedenen Reaktionszonen insgesamt zugeführten molekularen Sauerstoff umgesetzt worden sind.

#### Beispiele

##### A) Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure ausgehend von Propan

a) 26,8 mol/h eines Gasgemisches (modifizierte Luft) bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> sowie 71,9 mol/h Kreisgas der Zusammensetzung

96,2 Vol.-% Propan,  
0,4 Vol.-% Propen,  
2,9 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,1 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,4 Vol.-% andere Komponenten,

wurden zu 98,7 mol/h Reaktionsgasausgangsgemisch vereinigt, auf einen Druck von 2,5 bar verdichtet und auf eine Temperatur von 430°C erwärmt. Mit vorgenanntem Reaktionsgasausgangsgemisch wurde ein 6,8 m langes Reaktionsrohr aus V2A Stahl (2,5 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) beschickt, das auf seiner gesamten Länge auf eine Temperatur von 430°C salzbadegekühlt wurde. In Strömungsrichtung war das Reaktionsrohr auf einer Schüttlänge von 0,8 m zunächst mit einer Schüttung aus kugelförmigen (Durchmesser = 8 mm) Steatitformkörpern (anstelle der Steatitkugeln können hier auch Steatitringe der Geometrie 5 mm × 3 mm × 2 mm = Außendurchmesser × Höhe × Innendurchmesser eingesetzt werden) und anschließend auf einer Schüttlänge von 3,0 m mit einer Schüttung des Multimetalloxidkatalysators Beispiel 1, a)/Multimetalloxidmasse I gemäß der DE-A 197 53 817, gepreßt zu Vollkatalysatozylindern der Geometrie 5 mm × 3 mm × 2 mm (Außendurchmesser × Höhe × Innendurchmesser), und daran anschließend auf einer Schüttlänge von 3 m mit einer Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel 1,3/Multimetalloxid II aus der DE-A 197 53 817 beschickt. Der Eingangsdruck betrug 2,5 bar, der Ausgangsdruck lag bei 1,9 bar. Das das Reaktionsrohr verlassende Produktgasgemisch (106,1 mol/h) wies folgende Zusammensetzung auf:

5,2 Vol.-% Acrolein,  
 0,4 Vol.-% Acrylsäure,  
 57,0 Vol.-% Propan,  
 0,3 Vol.-% Propen,  
 4,0 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,6 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 22,8 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 3,9 Vol.-% CO,  
 3,5 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 0,3 Vol.-% andere Komponenten.

2,4 mol/h eines Gasgemisches (modifizierte Luft) bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> wurden mit vorgenanntem Produktgasgemisch zu wie nachfolgend zusammengesetztem Reaktionsgasausgangsgemisch vermischt:

5,1 Vol.-% Acrolein,  
 0,4 Vol.-% Acrylsäure,  
 55,7 Vol.-% Propan,  
 0,3 Vol.-% Propen,  
 5,9 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,8 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 22,3 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 3,8 Vol.-% CO,  
 3,4 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 0,3 Vol.-% andere Komponenten.

Das Reaktionsgasausgangsgemisch wurde auf 200°C gebracht und zur Beschickung des nachfolgenden Acroleinoxidationsrohres verwendet.

Dieses Reaktionsrohr (V2A Stahl; Länge: 3,80 m, 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) war in Ausströmrichtung zunächst auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohlänge von 2,70 m schloß sich eine Schüttung des Multimetallloxidkatalysators gemäß Beispiel b, S1 der DE-A 44 42 346 an. Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem Salzbad auf 270°C gehalten und mit dem vorstehend beschriebenen Reaktionsgasausgangsgemisch beschickt. Der Eingangsdruck lag bei 1,9 bar und der Ausgangsdruck betrug 1,7 bar. Das das Reaktionsrohr in einer Menge von 106,0 mol/h verlassende Produktgemisch wies nachfolgende Zusammensetzung auf:

0,1 Vol.-% Acrolein,  
 5,2 Vol.-% Acrylsäure,  
 0,1 Vol.-% Essigsäure,  
 57,1 Vol.-% Propan,  
 0,3 Vol.-% Propen,  
 3,0 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,8 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 23,1 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 4,1 Vol.-% CO,  
 3,9 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 0,3 Vol.-% andere Komponenten.

Das die Acroleinoxidationsstufe verlassende heiße Reaktionsgas wurde in einem Venturiwäscher (Quenchapparat) durch direkten Kontakt mit durch im Bereich des engsten Querschnitts des Venturi-Rohres angebrachte Schlitz-eingedüster Quenchflüssigkeit (140–150°C) aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat auf eine Temperatur von ca. 175°C abgekühlt. Anschließend wurde in einem nachgeschalteten Tropfenabscheider (Vorlagebehälter mit oben weggeführtem Gasrohr) der tropfenförmig flüssig gebliebene Anteil der Quenchflüssigkeit von der aus Reaktionsgas und verdampfter Quenchflüssigkeit bestehenden Gasphase abgetrennt und in einem Kreislauf I zum Venturiwäscher rückgeführt. Ein Teilstrom der rückgeführten Quenchflüssigkeit wurde dabei einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei die Quenchflüssigkeit überdestilliert wurde und schwersiedende Nebenkomponenten, die verbrannt wurden, zurückblieben. Die überdestillierte Quenchflüssigkeit wurde dem Ablauf der nachfolgend beschriebenen Absorptionskolonne zugeführt.

Die eine Temperatur von ca. 175°C aufweisende Gasphase wurde in den unteren Teil einer Füllkörperabsorptionskolonne geführt (3 m hoch; Doppelmantel aus Glas; Innendurchmesser 50 mm; drei Füllkörperzonen der Längen (von unten nach oben) 90 cm, 90 cm und 50 cm; die Füllkörperzonen waren von unten nach oben wie folgt thermostatisiert: 90°C, 60°C, 20°C; die vorletzte und die letzte Füllkörperzone waren durch einen Kaminboden getrennt; die Füllkörper waren Metallwendeln aus Edelstahl mit einem Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; unmittelbar oberhalb der mittleren Füllkörperzone wurde das Absorptionsmittel zugeführt) und dem Gegenstrom von 2400 g/h des gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat zusammengesetzten, mit einer Temperatur von 50°C aufgegebenen Absorptionsmittels ausgesetzt. Der Ablauf der Absorptionskolonne, der neben Acrylsäure auch leichtsiedende Nebenprodukte wie z. B. Acrolein und Essigsäure absorbiert enthielt, wurde in einem Wärmetauscher indirekt auf 100°C erwärmt



und auf den Kopf einer Desorptionskolonne gegeben, die ebenfalls als Füllkörperkolonne einer Länge von 2 m ausgeführt war (Doppelmantel aus Glas; 50 mm Innendurchmesser; Füllkörper: Edelstahlwendeln mit einem Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; eine Füllkörperzone der Länge 1 m; thermostatisiert auf 120°C). In der Desorptionskolonne wurden die im Vergleich zur Acrylsäure leichtersiedenden Komponenten wie Acrolein und Essigsäure durch Strippen mit 9,1 mol/h Propan (Gegenstrom; Zuführtemperatur 120°C) weitgehend aus dem Acrylsäure/Absorptionsmittel-Gemisch entfernt. Das die Desorptionskolonne verlassende beladene Propan (Strippgas) wurde rezirkuliert und mit dem heißen Reaktionsgas der Acroleinoxidationsstufe vor dessen Eintritt in den Venturiquench vereinigt.

Das in der Absorptionskolonne die zweite Füllkörperzone nach oben verlassende nicht absorbierte Gasgemisch wurde in der dritten Füllkörperzone weiter abgekühlt, um den leicht kondensierbaren Teil der darin enthaltenen Nebenkomponenten, z. B. Wasser und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird Sauerwasser genannt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wurde ein Teil des Sauerwassers oberhalb der dritten Füllkörperzone der Absorptionskolonne mit einer Temperatur von 20°C in die Absorptionskolonne rückgeführt. Die Entnahme des Sauerwassers erfolgte unterhalb der obersten Füllkörperzone vom dort angebrachten Kaminboden. Das Rücklaufverhältnis betrug 200. Die kontinuierlich entnommene Sauerwassermenge betrug 22,8 mol/h. Sie enthielt neben 94,5 Gew.-% Wasser auch noch 2,8 Gew.-% Acrylsäure. Diese kann bei Bedarf wie in der DE-A 196 00 955 beschrieben rückgewonnen werden. Der die Absorptionskolonne letztlich verlassende Gasstrom bildete den Restgasstrom.

Die Sumpfflüssigkeit der Desorptionskolonne wurde auf dem 57. Boden von unten einer 57 Dual-Flow-Böden enthaltenden Bodenkolonne zugeführt (Innendurchmesser: 50 mm; Länge 3,8 m; Kopfdruck: 100 mbar; Sumpfdruck: 280 mbar; Sumpftemperatur: 195°C; auf dem 9ten Boden war ein Druckverlustwiderstand angebracht; ) und in selbiger rektifiziert. Vom 48ten Boden von unten wurden je Stunde 5,3 mol einer Roh-Acrylsäure via Seitenabzug entnommen. Die Reinheit der entnommenen Roh-Acrylsäure lag bei  $\geq 98$  Gew.-%. Am Kopf der Rektifikationskolonne wurde nach einer Partialkondensation (Rücklaufverhältnis: 8,7) ein an Leichtsiedern angereicherter, Acrylsäure enthaltender, Gasstrom abgezogen, der oberhalb der untersten Füllkörperzone in die Absorptionskolonne rückgeführt wurde. Aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne wurde das an Leichtsiedern freie und an Acrylsäure nahezu freie Absorptionsmittel abgezogen und oberhalb der zweiten Füllkörperzone (von unten betrachtet) in die Absorptionskolonne rückgeführt. Dem Rücklauf am Kopf der Rektifikationskolonne wurde Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor zugesetzt und zwar in solchen Mengen, daß der Seitenabzug 300 ppm Phenothiazin enthielt (eine schematische Darstellung des Aufbereitungsverfahrens des Reaktionsgases der Acroleinoxidationsstufe zeigt die DE-A 196 00 955; darüber hinaus ist die Aufbereitungsweise auch in der DE-A 43 08 087 dargestellt). Der die Absorptionskolonne verlassende Restgasstrom wies nachfolgende Zusammensetzung auf:

80,1 Vol.-% Propan,  
0,4 Vol.-% Propen,  
3,6 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
3,4 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
2,4 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
5,0 Vol.-% CO,  
4,7 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,4 Vol.-% andere Komponenten.

Seine Menge betrug 87,0 mol/h. Er wurde auf 36 bar verdichtet, auf 70°C abgekühlt und dann einer unter Druck betriebenen Rektifikationskolonne zugeführt, die 51 Böden aufwies. Die Zufuhr des Restgasstroms erfolgte auf den 30. Boden von unten. Der Kopfdruck der Rektifikationskolonne (einer Glocken-Bodenkolonne, Durchmesser 50 mm) betrug 36 bar. Der Kolonnenkopf wurde mit dem Kühlmittel Baysilone® KT3 gekühlt (Vorlauftemperatur -50°C). Die Sumpftemperatur lag bei 92°C. Im Kolonnensumpf wurde ein Teil der entnommenen Sumpfflüssigkeit als Siededampf rückgeführt. Am Kolonnenkopf wurden so 15,1 mol/h eines Abgases abgeführt, das nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

26,8 Vol.-% CO<sub>2</sub>,  
28,7 Vol.-% CO,  
3,5 Vol.-% Propan,  
19,6 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
21,0 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
0,2 Vol.-% Propen und  
0,2 Vol.-% andere Komponenten.

Die kontinuierlich entnommene Sumpfflüssigkeit betrug 71,9 mol/h. Sie wurde in die Dampfphase überführt und wie eingangs beschrieben als Kreisgas in die katalytische Propenoxiddehydrierung rückgeführt. Bezogen auf die eingesetzte Propanmenge betrug die Ausbeute an Acrylsäure 58,4 mol-% und die Selektivität der Acrylsäurebildung betrug 62,2 mol-%. Der Sauerstoffumsatz, bezogen auf die insgesamt eingesetzte Sauerstoffmenge, lag bei 87,9 mol-%.

Abschließend sei vermerkt, daß erfindungsgemäß anstelle von Propan auch Kreisgas zum Strippen eingesetzt werden kann. In diesem Fall kann man das erforderliche Propan z. B. direkt der Oxidehydrierungsstufe zuführen. b) 35,3 mol/h eines Gasgemisches (modifizierte Luft) bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> sowie 137,8 mol/h Kreisgas der Zusammensetzung

96,1 Vol.-% Propan,  
 0,4 Vol.-% Propen  
 3,0 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 0,1 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 0,4 Vol.-% andere Komponenten,

wurden zu 173,1 mol/h Reaktionsgasausgangsgemisch vereinigt, auf einen Druck von 1,8 bar verdichtet und auf eine Temperatur von 430°C erwärmt. Mit vorgenanntem Reaktionsgasausgangsgemisch wurde ein 3,8 m langes Reaktionsrohr aus V2A Stahl (2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) beschickt, das auf seiner gesamten Länge auf eine Temperatur von 430°C salzbadgeköhlt wurde.

In Strömungsrichtung war das Reaktionsrohr auf einer Länge von 0,8 m zunächst mit kugelförmigen (Durchmesser = 8 mm) Steatitformkörpern (anstelle der Steatitkugeln können hier auch Steatitringe der unten genannten Geometrie 5 mm × 3 mm × 2 mm eingesetzt werden) beschickt.

Auf der restlichen Schüttlänge von 3 m war das Reaktionsrohr mit einer Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel 1.a)/Multimetalloxidmasse I der DE-A 197 53 817, gepreßt zu Vollkatalysatorzylindern der Geometrie 5 mm × 3 mm × 2 mm (Außendurchmesser × Höhe × Innendurchmesser), gefüllt. Der Eingangsdruck betrug 1,8 bar, der Ausgangsdruck lag bei 1,3 bar. Das das Reaktionsrohr verlassende Produktgemisch (186,7 mol/h) wies folgende Zusammensetzung auf:

0,2 Vol.-% Acrolein,  
 62,1 Vol.-% Propan,  
 6,7 Vol.-% Propen,  
 4,8 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,0 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 17,4 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 3,8 Vol.-% CO,  
 2,7 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 0,3 Vol.-% andere Komponenten.

Dem vorgenannten auf 2,4 bar verdichteten Produktgemisch wurden 15,9 mol/h eines Gasgemisches bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> zugemischt, wodurch für die nachfolgende gasphasenkatalytische Propenoxidation ein Reaktionsgas-ausgangsgemisch entstand, das nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

0,2 Vol.-% Acrolein,  
 57,1 Vol.-% Propan,  
 6,2 Vol.-% Propen,  
 11,5 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,6 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 16,1 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 3,5 Vol.-% CO,  
 2,5 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 0,3 Vol.-% andere Komponenten.

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; Länge 3,80 m; 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) wurde in Ausströmrichtung zunächst auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohlänge von 3,0 m schloß sich eine Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel 1.3./Multimetalloxid II aus der DE-A 197 53 817 an. Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem Salzbad auf 350°C gehalten und mit 202,6 mol/h des vorgenannten Reaktionsgasausgangsgemisches (das eine Temperatur von 200°C aufwies) beschickt. Der Ausgangsdruck betrug 2,0 bar.

Dem das Reaktionsrohr der Propenoxidationsstufe verlassenden Produktgasgemisch wurden 4,7 mol/h eines Gasgemisches bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> zugemischt und mit dem dabei entstehenden Reaktionsgasausgangsgemisch, das auf eine Temperatur von 200°C gebracht worden war, wurde das nachfolgend beschriebene Acroleinoxidationsrohr beschickt.

Dieses Reaktionsrohr (V2A Stahl; Länge: 3,80 m; 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) war in Ausströmrichtung zunächst auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohlänge von 2,70 m schloß sich eine Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel b, S1 der DE-A 44 42 346 an. Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem Salzbad auf 270°C gehalten und mit dem vorstehend beschriebenen Reaktionsgasausgangsgemisch beschickt. Der Eingangsdruck lag bei 1,9 bar und der Ausgangsdruck betrug 1,7 bar. Das das Reaktionsrohr in einer Menge von 203,1 mol/h verlassende Produktgemisch wies nachfolgende Zusammensetzung auf:

0,1 Vol.-% Acrolein,  
 5,2 Vol.-% Acrylsäure,  
 0,1 Vol.-% Essigsäure,  
 57,0 Vol.-% Propan,  
 0,3 Vol.-% Propen,  
 3,0 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,8 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 23,2 Vol.-% H<sub>2</sub>O,

4,1 Vol.-% CO,  
3,9 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,3 Vol.-% andere Komponenten.

Aus dem die Acroleinoxidationsstufe verlassenden heißen Reaktionsgas wurde in entsprechender Weise wie in A a) die gebildete Acrylsäure abgetrennt. Zum Strippen wurden 17,4 mol/h Propan eingesetzt.  
Die abgetrennte Menge Sauerwasser betrug 43,6 mol/h. Es enthielt 94,2 Gew.-% Wasser und 3,1 Gew.-% Acrylsäure. Die in der Rektifikationskolonne über Seitenabzug abgetrennte Menge an Roh-Acrylsäure betrug 10,2 mol/h. Der die Absorptionskolonne verlassende Restgasstrom wies nachfolgende Zusammensetzung auf:

80,0 Vol.-% Propan,  
0,4 Vol.-% Propen,  
3,6 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
3,4 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
2,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
5,0 Vol.-% CO,  
4,7 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,4 Vol.-% andere Komponenten.

Seine Menge betrug 166,7 mol/h. Aus diesem Restgasstrom wurden wie in Aa) beschrieben 29,0 mol/h Abgas der nachfolgenden Zusammensetzung abgetrennt,

3,6 Vol.-% Propan,  
21,0 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
19,6 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
28,7 Vol.-% CO,  
0,2 Vol.-% Propen,  
26,8 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,2 Vol.-% andere Komponenten,

bevor der verbleibende Restgasstrom als Kreisgas wie beschrieben in die Oxidehydrierung rückgeführt wurde. Abschließend sei vermerkt, daß erfindungsgemäß anstelle von Propan auch Kreisgas zum Strippen eingesetzt werden kann. In diesem Fall kann man das erforderliche Propan z. B. direkt der Oxidehydrierungsstufe zuführen.

Bezogen auf die eingesetzte Propanmenge betrug die Ausbeute an Acrylsäure 58,5 mol.-%. Die Selektivität der Acrylsäurebildung betrug 62,4 mol.-% und der Sauerstoffgesamtumsatz lag bei 87,9 mol.-%.

c) 15,4 mol/h eines Gasgemisches (modifizierte Luft) bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> sowie 82,9 mol/h Kreisgas der Zusammensetzung

97,4 Vol.-% Propan,  
0,4 Vol.-% Propen,  
0,2 Vol.-% Ethen,  
1,3 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,1 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,6 Vol.-% andere Komponenten.

wurden zu 98,3 mol/h Reaktionsgasausgangsgemisch vereingt, auf einen Druck von 1,8 bar verdichtet und auf eine Temperatur von 430°C erwärmt. Mit vorgenanntem Reaktionsausgangsgemisch wurde ein leeres Reaktionsrohr aus V2A Stahl (2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) beschickt, das auf seiner gesamten Länge auf eine Temperatur von 513°C beheizt (elektrisches Heizband) wurde. Die Rohrlänge war so bemessen, daß die mittlere Verweilzeit im Rohr 3 sec. betrug.

Das das Reaktionsrohr verlassende Produktgemisch (107,0 mol/h) wies folgende Zusammensetzung auf:

65,0 Vol.-% Propan,  
7,0 Vol.-% Propen,  
1,3 Vol.-% Ethen,  
0,5 Vol.-% Methan,  
2,0 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
1,5 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
16,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
2,8 Vol.-% CO,  
2,3 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
1,1 Vol.-% andere Komponenten.

Dem vorgenannten Produktgemisch wurden 13,0 mol/h eines Gasgemisches bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> zugemischt, wodurch für die nachfolgende gasphasenkatalytische Propenoxidation ein Reaktionsgasausgangsgemisch entstand, das nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

58,0 Vol.-% Propan,

6,3 Vol.-% Propen,  
 1,1 Vol.-% Ethen,  
 0,4 Vol.-% Methan,  
 11,5 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,4 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 14,7 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 2,5 Vol.-% CO,  
 2,0 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 1,1 Vol.-% andere Komponenten.

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; Länge 3,80 m; 2,0 mm Wandstärke, 2,6 cm Innendurchmesser) wurde in Ausströmrichtung zunächst auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohrlänge von 3,00 m schloß sich eine Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel 1,3./Multimetalloxid II aus der DE-A 197 53 817 an. Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem Salzbad auf 350°C gehalten und mit 120,0 mol/h des vorgenannten, auf einen Druck von 1,8 bar komprimierten Reaktionsgasausgangsgemisches (das eine Temperatur von 200°C aufwies) beschickt. Der Ausgangsdruck betrug 1,6 bar.

Dem das Reaktionsrohr der Propenoxidaionsstufe verlassenden Produktgasgemisch wurden 2,8 mol/h eines Gasgemisches bestehend aus 90 Vol.-% O<sub>2</sub> und 10 Vol.-% N<sub>2</sub> zugemischt und mit dem dabei entstehenden Reaktionsgasausgangsgemisch, das auf eine Temperatur von 200°C gebracht worden war, wurde das nachfolgend beschriebene Acroleinoxidationsrohr beschickt.

Dieses Reaktionsrohr (V2A Stahl; Länge: 3,80 m, 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) war in Ausströmrichtung zunächst auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohrlänge von 2,70 m schloß sich eine Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel b, S1 der DE-A 44 42 346 an. Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem Salzbad auf 270°C gehalten und mit dem vorstehend beschriebenen Reaktionsgasausgangsgemisch beschickt. Der Eingangsdruck lag bei 1,5 bar und der Ausgangsdruck betrug 1,3 bar. Das das Reaktionsrohr in einer Menge von 120,3 mol/h verlassende Produktgemisch wies nachfolgende Zusammensetzung auf:

0,1 Vol.-% Acrolein,  
 5,3 Vol.-% Acrylsäure,  
 0,3 Vol.-% Essigsäure,  
 57,3 Vol.-% Propan,  
 0,3 Vol.-% Propen,  
 1,3 Vol.-% Ethen,  
 0,5 Vol.-% Methan,  
 3,0 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 2,7 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 21,8 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 3,0 Vol.-% CO,  
 3,4 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 1,0 Vol.-% andere Komponenten.

Aus dem die Acroleinoxidationsstufe verlassenden heißen Reaktionsgas wurde in entsprechender Weise wie in Aa) die gebildete Acrylsäure abgetrennt. Zum Strippen wurden 12,1 mol/h Propan eingesetzt. Die abgetrennte Menge Sauerwasser betrug 25,8 mol/h. Es enthält 94,4 Gew.-% Wasser und 2,9 Gew.-% Acrylsäure. Die in der Rektifikationskolonne über Seitenabzug abgetrennte Menge an Roh-Acrylsäure betrug 6,2 mol/h. Der die Absorptionskolonne verlassende Restgasstrom wies nachfolgende Zusammensetzung auf:

80,9 Vol.-% Propan,  
 0,4 Vol.-% Propen,  
 1,5 Vol.-% Ethen,  
 0,6 Vol.-% Methan,  
 3,6 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 3,2 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 1,1 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
 3,6 Vol.-% CO,  
 4,0 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 1,1 Vol.-% andere Komponenten.

Seine Menge betrug 100,2 mol/h. Aus diesem Restgasstrom wurden wie in Aa) beschrieben 17,3 mol/h Abgas der nachfolgenden Zusammensetzung abgetrennt:

1,8 Vol.-% Propan,  
 0,1 Vol.-% Ethen,  
 0,2 Vol.-% Propen,  
 8,0 Vol.-% Ethen,  
 3,4 Vol.-% Methan,

20,6 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
 18,5 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
 20,6 Vol.-% CO,  
 22,8 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
 4,2 Vol.-% andere Komponenten.

5

bevor der verbleibende Restgasstrom als Kreisgas wie beschrieben in die Oxidehydrierung rückgeführt wurde. Abschließend sei vermerkt, daß erfindungsgemäß anstelle von Propan auch Kreisgas zum Strippen eingesetzt werden kann. In diesem Fall kann man das erforderliche Propan z. B. direkt der Oxidehydrierungsstufe zuführen.

Bezogen auf die eingesetzte Propanmenge betrug die Ausbeute an Acrylsäure 51,4 mol.-%. Die Selektivität der Acrylsäurebildung betrug 52,9 mol.-% und der Sauerstoffgesamtumsatz lag bei 87,3 mol.-%.

10

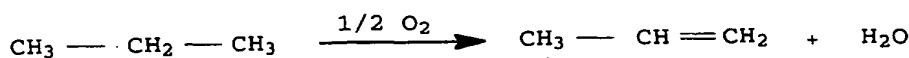
B) Herstellung von 1 mol/s an Acrylsäure (2000, 1 bar) durch Kombination von Propanoxidehydrierung und katalytischer Gasphasenoxidation – Betrachtung der zur Stickstoffabtrennung zu leistenden Trennarbeit (zur Vereinfachung der Betrachtung wird hier ein 50%iger Umsatz des Propans bei der Oxidehydrierung und ein vollständiger Umsatz bei der Gasphasenoxidation sowie eine 100%ige Selektivität der jeweiligen Zielverbindung angenommen).

15

a) Verwendung von reinem O<sub>2</sub> als Sauerstoffquelle

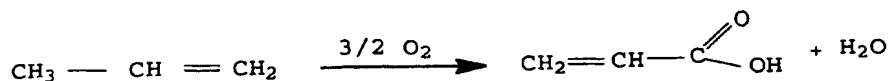
Die Reaktionsstöchiometrie der Oxidehydrierung von Propan zu Propen lautet:

20



Die Reaktionsstöchiometrie der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure lautet:

25



Demnach werden zur Erzeugung von 1 mol/s Acrylsäure durch Oxidehydrierung von Propan und anschließende Gasphasenoxidation von Propen (unter den oben genannten Bedingungen) 2,0 mol/s O<sub>2</sub> benötigt. Ausgangsmaterial zur Gewinnung von 2,0 mol/s O<sub>2</sub> ist Luft (78 Vol.-% N<sub>2</sub>, 21 Vol.-% O<sub>2</sub> und 1 Vol.-% Restgase), deren Zusammensetzung der Einfachheit halber zu 80 Vol.-% N<sub>2</sub> und 20 Vol.-% O<sub>2</sub> angenommen werden soll. Ferner soll ideales Verhalten angenommen werden. Zur Gewinnung der 2,0 mol/s O<sub>2</sub> kann demnach von 10,0 mol/s Luft (= Gemisch aus 8,0 mol/s N<sub>2</sub> und 2,0 mol/s O<sub>2</sub>) ausgegangen werden, die eine Temperatur von 2000 und einen Druck von 1 bar aufweist.

30

Um aus vorgenannten 10,0 mol/s Luft 2,0 mol/s reinen O<sub>2</sub> abzutrennen, wird die Luft unter Aufrechterhaltung des Druckes von 1 bar auf –194°C abgekühlt und als in siedendem Zustand befindliche Flüssigkeit in den Mittelteil einer bei 1 bar adiabatisch betriebenen Rektifikationskolonne geführt, um über Kopf in reinen Stickstoff und als Sumpf- flüssigkeit in reinen Sauerstoff aufgetrennt zu werden.

35

Um diese geforderte Gemischzerlegung zu verwirklichen ist gemäß "K. Sattler, thermische Trennverfahren, Grundlagen, Auslegung, Apparate, Zweite Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1995), S. 182" bei Verwendung einer idealen, d. h. unendlich viele Trennstufen aufweisenden, Rektifikationskolonne am Kolonnenkopf ein Mindestrücklaufverhältnis erforderlich (dabei gilt: je größer das erforderliche Mindestrücklaufverhältnis, desto größer die zu leistende Trennarbeit).

40

Während das Rücklaufverhältnis am Kolonnenkopf beim gegebenen Trennproblem ganz allgemein definiert ist als das Verhältnis des Anteils der am Kopf der Rektifikationskolonne je Zeiteinheit gasförmig anfallenden N<sub>2</sub>-Menge, der nach Kondensation in die Rektifikationskolonne rückgeführt wird, zu demjenigen Anteil der entnommen wird, ist das Mindestrücklaufverhältnis am Kolonnenkopf ( $v_{\min}$ ) definiert als das Verhältnis des Anteil der am Kopf der Rektifikationskolonne je Zeiteinheit gasförmig anfallenden N<sub>2</sub>-Menge, der zur Verwirklichung der gestellten Trennaufgabe nach Kondensation mindestens in die Rektifikationskolonne zurückgeführt werden muß, zu demjenigen Anteil, der entnommen wird. Gemäß vorgenanntem Zitat nach K. Sattler gilt:

50

$$v_{\min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \frac{x^E}{x^F} - \alpha \frac{1 - x^E}{1 - x^F} \right]$$

55

mit

$\alpha$  = relative Flüchtigkeit oder Trennfaktor von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> (d. h. = Verhältnis der Sättigungsdampfdrücke von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bei der mittleren Trenntemperatur längs der Rektifikationskolonne (die Trennung bzw. Gemischzerlegung vollzieht sich längs der gesamten Rektifikationskolonne);

Die Siedetemperatur von N<sub>2</sub> beträgt bei einem Druck von 1 bar = –196°C (= Kopftemperatur). Die Siedetemperatur von O<sub>2</sub> beträgt bei einem Druck von 1 bar = –183°C (= Sumpftemperatur). Damit beträgt die mittlere Siedetemperatur längs der Rektifikationskolonne = –190°C. Gemäß VDI-Wärmeatlas, 5. Auflage 1998 (DC6 und DC7) beträgt der Sättigungsdampfdruck von N<sub>2</sub> bei –190°C = 2,0 bar und der Sättigungsdampfdruck von O<sub>2</sub> bei –190°C = 0,48 bar. Damit ergibt sich das relevante  $\alpha$  zu 2,0 : 0,48 = 4,15.

60

$x^F$  ist der N<sub>2</sub>-Molenbruch im der Rektifikationskolonne zugeführten, zu trennenden, Gemisch (d. h. in Luft). D. h.,  $x^F = 0,8$  ( $\approx$  80 Vol.-% N<sub>2</sub> in Luft).

65

$x^E$  ist der N<sub>2</sub>-Molenbruch im Kopfabzug. Da am Kopf reiner Stickstoff abgetrennt werden soll gilt  $x^E = 1$ .

Somit errechnet sich  $v_{\min}$  zu 0,4. D. h., um 8 mol/s reinen N<sub>2</sub> am Kolonnenkopf entnehmen zu können, müssen 3,2 mol/s N<sub>2</sub> in die Kolonne rückgeführt werden.

Insgesamt werden der Kolonne somit je Zeiteinheit 11,2 mol/s an flüssigem N<sub>2</sub> zugeführt (8,0 mol/s als Bestandteil der flüssigen Luft und 3,2 mol/s als Rücklauf am Kolonnenkopf), deren Gesamtmenge kontinuierlich verdampft werden muß. Um diese Flüssigkeitsmenge zu verdampfen, muß in den Kolonnensumpf eine entsprechende Flüssigkeitsmenge als Dampf rückgeführt werden. Gleichzeitig werden am Kolonnensumpf 2,0 mol/s an O<sub>2</sub> entnommen. Der am Kolonnensumpf flüssig entnommene Sauerstoff wird bei 1 bar auf 20°C erwärmt, mit 2 mol/s Propan (20°C, 1 bar) vermischt, unter Beibehalt des Druckes von 1 bar auf 500°C erwärmt und oxidehydriert (entweder katalytisch und/oder homogen) sowie danach gasphasenkatalytisch oxidiert. Das aus 1 mol/s Propen, 2 mol/s H<sub>2</sub>O und 1,0 mol/s Acrylsäure bestehende Reaktionsgasgemisch wird anschließend unter Beibehalt des Druckes auf 20°C abgekühlt, wobei der Wasserdampf und die Acrylsäure infolge der hohen Siedetemperaturdifferenz vollständig auskondensieren und 1 mol/s reines Propan (1 bar, 20°C) erhalten wird, das zur Oxidehydrierung rückgeführt wird.

Eine Übersicht des Vorstehenden zeigt die Fig. 1.

b) Verwendung eines Gemisches aus 80 Vol.-% O<sub>2</sub> und 20 Vol.-% N<sub>2</sub>

Zur Gewinnung des in der Überschrift angeführten Gemisches wird von 10 mol/s Luft (ein Gemisch aus 2,0 mol/s O<sub>2</sub> und 8,0 mol/s N<sub>2</sub>) ausgegangen, die eine Temperatur von 20°C und einen Druck von 1 bar aufweist. Diese wird in einer ersten Rektifikationskolonne aufgetrennt.

Die rektifikative Auftrennung erfolgt wie in a), jedoch in reinen Stickstoff (Kopfprodukt) und ein Gemisch aus 80 Vol.-% O<sub>2</sub> und 20 Vol.-% N<sub>2</sub> (Sumpfpunkt).

Die Siedetemperatur von N<sub>2</sub> beträgt bei einem Druck von 1 bar = -196°C (= Kopftemperatur). Die Siedetemperatur eines Gemisches aus 80 Vol.-% O<sub>2</sub> und 20 Vol.-% N<sub>2</sub> beträgt bei einem Druck von 1 bar = -187°C (= Sumpftemperatur). Damit beträgt die mittlere Siedetemperatur längs der Rektifikationskolonne = -192°C.

Gemäß VDI-Wärmeatlas, 5. Auflage 1998 (DC6 und DC7) beträgt der Sättigungsdampfdruck von N<sub>2</sub> bei -192°C = 1,615 bar und der Sättigungsdampfdruck des O<sub>2</sub> = 0,37 bar. Damit ergibt sich das relevante  $\alpha$  zu  $1,615 : 0,37 = 4,36$ .

$X^F$  ist der N<sub>2</sub>-Molenbruch im der Rektifikationskolonne zugeführten, zu trennenden, Gemisch (d. h. in Luft). D. h.,  $X^F = 0,8$  ( $\approx 80$  Vol.-% N<sub>2</sub> in Luft).  $X^E$  ist der N<sub>2</sub>-Molenbruch im Kopfabzug. Da am Kopf reiner Stickstoff abgetrennt werden soll gilt  $X^E = 1$ . Somit errechnet sich  $v_{\min}$  zu 0,37. D. h., um 7,5 mol/s reinen N<sub>2</sub> am Kolonnenkopf entnehmen zu können, müssen 2,78 mol/s N<sub>2</sub> flüssig in die Kolonne rückgeführt werden. Insgesamt werden der Kolonne somit je Zeiteinheit 10,28 mol/s an flüssigem N<sub>2</sub> zugeführt (8,0 mol/s als Bestandteil der flüssigen Luft und 2,78 mol/s am Kolonnenkopf), von denen je Zeiteinheit die Summe aus 7,5 mol/s (die Entnahme am Kopf) und 2,78 mol/s (die Rücklaufmenge) verdampft werden muß. Um diese Flüssigkeitsmenge zu verdampfen, muß in den Kolonnensumpf eine entsprechende Flüssigkeitsmenge dampfförmig rückgeführt werden. Gleichzeitig wird aus dem Kolonnensumpf ein Gemisch aus 2,0 mol/s O<sub>2</sub> (80 Vol.-%) und 0,5 mol/s N<sub>2</sub> (20 Vol.-%) kontinuierlich entnommen. Das so gewonnene Gemisch aus 2,0 mol/s O<sub>2</sub> und 0,5 mol/s N<sub>2</sub> wird unter Beibehalt des Druckes von 1 bar auf 20°C erwärmt und mit 2,0 mol/s an ebenfalls einen Druck von 1 bar aufweisendem Propan vermischt. Das Gemisch wird unter Druckbeibehalt auf 500°C erwärmt und bei diesen Bedingungen katalytisch und/oder homogen oxidehydriert und anschließend gasphasenkatalytisch oxidiert.

Das resultierende Reaktionsproduktgemisch wird unter Aufrechterhaltung des Druckes von 1 bar auf 20°C abgekühlt, wobei das Reaktionswasser und die Acrylsäure infolge der hohen Siedetemperaturdifferenz vollständig auskondensieren.

Das verbleibende, 20°C und 1 bar aufweisende Gemisch aus 1,0 mol/s Propan und 0,5 mol/s N<sub>2</sub> wird unter Druckerhalt soweit abgekühlt (-185°C), daß es flüssig siedend in den Mittelteil einer zweiten bei 1 bar adiabatisch betriebenen Rektifikationskolonne geführt werden kann, um über Kopf in reinen Stickstoff und als Sumpfflüssigkeit in reines Propan aufgetrennt zu werden.

Die Siedetemperatur von N<sub>2</sub> beträgt bei einem Druck von 1 bar = -196°C (= Kopftemperatur). Die Siedetemperatur von Propan beträgt bei einem Druck von 1 bar = -42°C (= Sumpftemperatur).

Damit beträgt die mittlere Siedetemperatur längs der Rektifikationskolonne = -119°C. Gemäß VDI-Wärmeatlas, 5. Auflage 1998 (DC6 und DC7) beträgt der Sättigungsdampfdruck von N<sub>2</sub> bei -119°C = 104,9 bar und der Sättigungsdampfdruck von Propan bei -119°C = 0,0045 bar. Damit ergibt sich das in der zweiten Rektifikationskolonne relevante  $\alpha$  zu  $104,9 : 0,0045 = 23300$ .  $X^F$  ist der N<sub>2</sub>-Molenbruch im der Rektifikationskolonne zugeführten, zu trennenden Gemisch. D. h.,  $X^F = 0,5/1,5 = 0,33$ .  $X^E$  ist der N<sub>2</sub>-Molenbruch im Kopfabzug. Da am Kopf reiner Stickstoff abgetrennt werden soll gilt  $X^E = 1$ . Somit errechnet sich  $v_{\min}$  zu 0,00013. D. h., um 0,5 mol/s N<sub>2</sub> am Kolonnenkopf entnehmen zu können, müssen nur 0,000064 mol/s N<sub>2</sub> flüssig in die Kolonne rückgeführt werden.

Insgesamt werden der Kolonne somit je Zeiteinheit 0,500064 mol/s an flüssigem N<sub>2</sub> zugeführt (0,5 mol/s als Bestandteil des zugeführten flüssigen Gemisches und 0,000064 mol/s am Kolonnenkopf), deren Gesamtmenge kontinuierlich verdampft werden muß.

Um diese Flüssigkeitsmenge zu verdampfen, muß in den Kolonnensumpf eine entsprechende Flüssigkeitsmenge dampfförmig rückgeführt werden. Gleichzeitig werden aus dem Kolonnensumpf 1,0 mol/s an Propan entnommen, unter Druckerhalt (1 bar) auf 20°C erwärmt und in die Oxidehydrierung rückgeführt.

Eine Übersicht des vorstehenden zeigt Fig. 2. Vergleicht man die Wege a), b) miteinander, so weist das geringere  $v_{\min}$  im Fall b) ( $\Sigma v_{\min} = 0,37 + 0,00013 = 0,37013$ ) im Unterschied zu  $v_{\min} = 0,4$  im Fall a) die bei Verwendung von an Stickstoff nur partiell entreicherter Luft geringere zu leistende Trennarbeit aus.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure aus Propan, bei dem man das Propan in einer ersten Reaktionszone einer partiellen homogenen und/oder heterogen katalysierten Oxidehydrierung mit molekularem Sauerstoff zu Propen unterwirft und anschließend das in der ersten Reaktionszone gebildete, Propen enthaltende, Produktgasgemisch ohne Abtrennung eines Produktgasgemischbestandteils in wenigstens eine weitere Reaktions-

zone führt und in dieser wenigstens einen weiteren Reaktionszone das im Produktgasgemisch der ersten Reaktionszone enthaltene Propan in Begleitung aller Produktgasgemischbestandteile der ersten Reaktionszone einer gasphasenkatalytischen Oxidation zu Acrolein und/oder Acrylsäure unterwirft, aus dem Produktgasgemisch der gasphasenkatalytischen Oxidation darin enthaltenes Acrolein und/oder Acrylsäure sowie Wasser abtrennt und das im dabei verbleibenden Restgasstrom enthaltene nicht umgesetzte Propan als Bestandteil des Restgasstromes in die erste Reaktionszone zurückführt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem der ersten Reaktionszone zugeführten Reaktionsgasausgangsgemisch den in der ersten Reaktionszone benötigten, von Kreissauerstoff verschiedenen, molekularen Sauerstoff als Stickstoff enthaltende modifizierte Luft zusetzt, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt der modifizierten Luft kleiner, und der Sauerstoffgehalt der modifizierten Luft größer als die entsprechenden Gehalte von Luft sind, und daß man vor der Rückführung des Restgasstromes in die erste Reaktionszone wenigstens einen Teil des im Restgasstrom enthaltenen molekularen Stickstoff vom Restgasstrom abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Rückführung des Restgasstromes in die erste Reaktionszone die Gesamtmenge des im Restgasstrom enthaltenen molekularen Stickstoff vom Restgasstrom abtrennt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffabtrennung durch fraktionierte Destillation vorgenommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Abtrennung des Stickstoffs eine Abtrennung aller, leichter als Propan siedenden, Bestandteile des Restgasstromes vorgenommen wird.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -



FIG.1

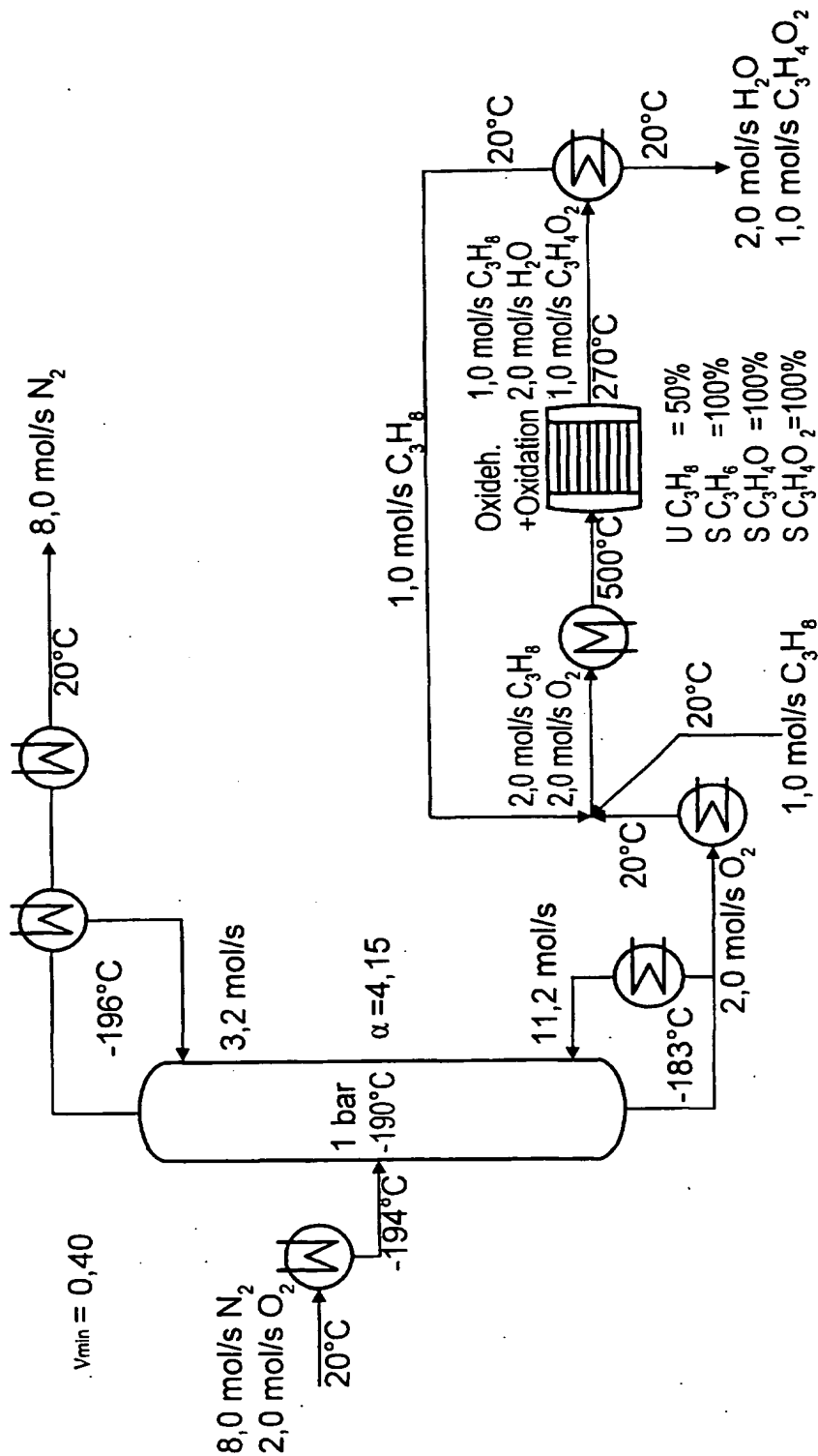


FIG.2

